

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Februar 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/015964 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B22F 3/11,**
C22C 1/08

Rüdiger [DE/DE]; Rehwechsel 22, 21224 Rosengarten
(DE). **FANTA, Georg** [DE/DE]; Schlankreye 40, 20144
Hamburg (DE). **KLASSEN, Thomas** [DE/DE]; Oberer
Landweg 26, 21033 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE02/02889**

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. August 2002 (06.08.2002)

(74) **Anwalt: NIEDMERS & SEEMANN**; Van-der-Smissen-
Str. 3, 22767 Hamburg (DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CA, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
101 38 311.8 10. August 2001 (10.08.2001) **DE**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): GKSS-FORSCHUNGSZENTRUM
GEESTHACHT GMBH** [DE/DE]; Max-Planck-Strasse,
21502 Geesthacht (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHN, Rainer**
[DE/DE]; Im Grün 61, 77815 Bühl (DE). **BORMANN,**

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*



WO 03/015964 A1

(54) **Title:** PRODUCTION OF A METAL FOAMED BODY

(54) **Bezeichnung:** HERSTELLUNG EINES METALLSCHAUMKÖRPERS

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a metal foamed body from a metal powder and to a metal foamed body itself. The invention also relates to the use of a noble gas. According to the invention, the method is carried out using the following steps: introducing at least one gas or gas mixture into the metal powder and producing a mixture; compressing the mixture; and foaming the mixture by heating.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Metallschaumkörpers aus einem Metallpulver sowie einen Metallschaumkörper. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung eines Edelgases. Das Verfahren wird erfindungsgemäss mittels der Schritte ausgeführt: -Einbringen wenigstens eines Gases oder Gasgemisches in das Metallpulver und Herstellung einer Mischung -Verdichten der Mischung -Aufschäumen der Mischung durch Aufheizen.

NOT AVAILABLE COPY

Herstellung eines Metallschaumkörpers

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Metallschaumkörpers aus einem Metallpulver sowie einen Metallschaumkörper. Darüber hinaus betrifft die Erfindung die Verwendung eines Edelgases.

Es sind Verfahren zum Herstellen von Metallschaumkörpern bekannt, bei denen einem Legierungspulver oder einer Pulvermischung aus Legierungsbestandteilen ein gasabspaltendes Treibmittel beigefügt wird. Hieraus wird ein unaufgeschäumtes Halbzeug hergestellt und dieses Halbzeug anschließend durch Aufheizen auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels, vorzugsweise im Temperaturbereich des Schmelzpunktes der Metallegierung, zum Aufschäumen gebracht. Anschließend wird der aufgeschäumte Körper abgekühlt. Das Aufschäumen des Halbzeuges kann frei oder in einer Form erfolgen.

Eine Möglichkeit Metallschäume aus hochschmelzenden Legierungen, z.B. TiAl-Legierungen herzustellen, besteht darin, das Pulver der Legierungen zu offenporigen Schäumen zu sintern. Dabei betragen die Dichten zwischen 60 und 80 %, weil es sich um massive Pulverteilchen handelt. Eine weitere Möglichkeit der Metallschaumherstellung wird durch die Beschichtung von Styroporkugeln und eine nachfolgende Sinterung erreicht, wobei die Styroporkugeln ausgebrannt werden. Diese beiden genannten Verfahren zur Metallschaumherstellung aus hochschmelzenden Legierungen sind jedoch sehr aufwendig.

Darüber hinaus ist bekannt, niedrigschmelzende Metalle aufzuschäumen, indem Hydride zugesetzt werden, die bei erhöhter Temperatur Wasserstoff freisetzen. Da keine Hydride bekannt sind, die erst bei Temperaturen über 600°C zerfallen, sind diese Treibmittel für die Metallschaumherstellung nur für niedrigschmelzende Legierungen einsetzbar.

Aus DE-A-198 10 979 ist ein Herstellungsverfahren bekannt, bei dem einem Metallpulver mindestens ein gasabspaltendes Treibmittelpulver beigefügt wird. Die Aufschäumung erfolgt durch Aufheizen auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels, so daß das Treibmittel das eingeschlossene Gas freisetzt. Dieses bekannte Verfahren ist allerdings ungeeignet, Schäume aus hochschmelzenden Legierungen herzustellen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Herstellung von Metallschäumen aus Legierungen, z.B. Titanaluminium-Legierungen, oder die Aufschäumung von keramikartigen Werkstoffen bzw. Hartmetallen zu ermöglichen.

Die Aufgabe wird gelöst mittels eines Verfahrens zum Herstellen eines Metallschaumkörpers aus einem Metallpulver, bei dem die folgenden Schritte durchgeführt werden: Einbringen wenigstens eines Gases oder Gasgemisches in das Metallpulver und Herstellung einer Mischung, Verdichten der Mischung, Aufschäumen der Mischung durch Aufheizen. Durch die Verwendung eines Gases oder Gasgemisches als Treibmittel wird der wesentliche Vorteil erzielt, daß die Aufschäumtemperatur ausschließlich vom aufzuschäumenden Werkstoff, d.h. der Mischung, abhängig ist. Hierdurch vereinfacht sich die Temperaturführung bei der Metallschaumherstellung erheblich, da im Gegensatz zu den herkömmlichen Methoden keine vorzeitige Treibmittelfreisetzung erfolgt. Das als Treibmittel verwendete Gas oder Gasgemisch reagiert erfindungsgemäß dabei nicht mit den aufzuschäumenden Werkstoffen irreversibel zu stabilen Verbindungen.

Bevorzugterweise erfolgt das Einbringen des Gases bzw. Gasgemisches in das Metallpulver mittels Hochenergiemahlen. Durch das Hochenergiemahlen wird der Anteil des Gases bzw. Gasgemisches in das Metallpulver deutlich erhöht. Bspw. wurde festgestellt, daß bei Ti-45Al2.4 Si der Anteil von Argon 56 µg/g und bei Ti-48Al-0.5 Si der Argon-Anteil bei 67 µg/g lag, wobei die anfängliche Konzentration jeweils bei weniger als 1 µg/g jeweils lag. Das Hochenergiemahlen erfolgt vorzugsweise in Prallmøhlen, Vibrationskugelmøhlen, Hammermøhlen, Stiftmøhlen oder Strahlmøhlen.

Findet das Einbringen des Gases oder Gasgemisches in die Mischung unter Gasdruck statt, so kann das Einbringen von Gas ins Pulver beschleunigt werden.

Eine Steigerung des Gasgehaltes im Metallpulver wird erreicht, wenn das Einbringen des Gases unter Verwendung von Wasserstoffgas stattfindet. In der Hochenergiemühle wird beispielsweise hierfür ein Gasgemisch aus Edelgas und Wasserstoff bereitgestellt.

Eine weitere Verbesserung besteht darin, daß die Mischung nach ihrer Herstellung, vorzugsweise bei einer erhöhten Temperatur, entgast wird. Dies kann durch Anlegen eines Vakuums erfolgen.

Wenn bevorzugterweise das Verdichten der Mischung unter Druck durch heiß-isostatisches Pressen erfolgt, ergibt sich eine leichtere Handhabung der Mischung als Preßling. Für späteres freies Aufschäumen sollte dabei die Temperatur bevorzugt unterhalb der Aufschäumungstemperatur liegen. Ferner können die Sinterung der Mischungspartikel und die Aufschäumung in einem Arbeitsgang im zu füllenden Behältnis oder in einer entsprechenden Form erfolgen.

Bevorzugterweise wird als Metallpulver eine, insbesondere hochschmelzende, Legierung verwendet. Als hochschmelzende Legierungen sind bspw. Titan-Aluminide, Nickel-Aluminide oder Nickel-Basis-Superlegierungen sowie Molybdänglizide bekannt. Ferner können auch eisenhaltige Legierungen und insbesondere vorwiegend nicht korrodierende Eisenlegierungen verwendet werden.

Darüber hinaus erfolgt bevorzugterweise das Aufheizen auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur des Metallpulvers, insbesondere über 600°C, vorzugsweise über 1.000°C. Durch die Wärmebehandlung bei hinreichend hohen Temperaturen bilden sich Nanoporen. Mit steigender Temperatur übersteigt der Innendruck der Gasporen die

Fließspannung des Materials und führt zu dessen Aufschäumung.

Darüber hinaus hat es sich bewährt, wenn Argon oder Krypton oder Helium als Gas verwendet wird. Diese Edelgase sind als Treibmittel besonders gut geeignet.

In einer Alternative wird Stickstoff oder Sauerstoff oder Wasserstoff als Gas verwendet.

Insbesondere enthält das Gasgemisch Argon und/oder Krypton und/oder Helium.

Die Erfindung wird ferner gelöst durch einen Metallschaumkörper, der gemäß dem voranstehend beschriebenen Verfahren hergestellt wird.

Darüber hinaus wird die Aufgabe gelöst durch die Verwendung eines Gases oder Gasgemisches als Treibmittel in einem Metallpulver zur Herstellung eines Metallschaumkörpers, der vorzugsweise gemäß des oben beschriebenen Verfahrens hergestellt wird.

Durch die Erfindung können bspw. siliziumhaltige Titanaluminium-Legierungen durch Argon aufgeschäumt werden. Die erfindungsgemäßen Metallschaumkörper können als Leichtbauwerkstoffe z.B. in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden. Durch die Verwendung von Metallschaumkörpern anstelle von massiven Bauteilen läßt sich in erheblichem Maße Gewicht bei geeigneter Bauteilkonstruktion einsparen.

Beispielsweise können aus dem Metallschaumkörper Maschinenteile hergestellt werden, die hohen mechanischen Belastungen oder Temperaturen oder schnellen Rotationen

ausgesetzt sind. Darüber hinaus lassen sich Maschinen- und Bauteile mit verminderter Wärmeleitfähigkeit anfertigen und ferner als termisches Isoliermaterial in Hochtemperaturbereich verwenden. Darüber können energieschluckende Trennwände und Sicherheitswände zur Absorption von kinetischer Energie hergestellt werden. Ferner lassen sich mittels der erfindungsgemäßen Metallschaumkörper Verbundwerkstoffe und Prepregs auf der Basis von Kohlenstoff-, Glas-, Kevlarfasern oder anderer hochfester Fasern ausbilden.

Herstellung eines Metallschaumkörpers

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Metallschaumkörpers aus einem Metallpulver mit den Schritten:

- Einbringen wenigstens eines Gases oder eines Gasgemisches in das Metallpulver und Herstellung einer Mischung
- Verdichten der Mischung
- Aufschäumen der Mischung durch Aufheizen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Einbringen des Gases oder Gasgemisches mittels Hochenergiemahlen erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Einbringen des Gases oder Gasgemisches unter Gasdruck stattfindet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Einbringen des Gases oder Gasgemisches unter Verwendung von Wasserstoffgas stattfindet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung nach ihrer Herstellung entgast wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdichten der Mischung unter Druck durch heiß-isostatisches Pressen erfolgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallpulver eine, insbesondere hochschmelzende, Legierung verwendet wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufheizen auf eine Temperatur oberhalb der Erweichungstemperatur des Metallpulvers, insbesondere über 600°C, vorzugsweise über 1.000°C, erfolgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Argon oder Krypton oder Helium als Edelgas verwendet wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Stickstoff oder Sauerstoff oder Wasserstoff als Gas verwendet wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7. dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch Argon und/oder Krypton und/oder Helium enthält.

12. Metallschaumkörper erhältlich durch ein Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung eines Gases oder Gasgemisches als Treibmittel in einem Metallpulver zur Herstellung eines Metallschaumkörpers, vorzugsweise gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

mk/sti

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/DE 02/02889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B22F3/11 C22C1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B22F C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 041 (M-1206), 31 January 1992 (1992-01-31) & JP 03 247701 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 5 November 1991 (1991-11-05) abstract ---	1-3,5-13
X	US 4 659 546 A (KEARNS MICHAEL W) 21 April 1987 (1987-04-21) claims 1,2; examples 1-5 ---	1,3,5-13
X	US 5 564 064 A (MARTIN RICKY L) 8 October 1996 (1996-10-08) claims 1-5,10 -----	1,3,5-13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 2002

Date of mailing of the international search report

20/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Swiatek, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/DE 02/02889

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 03247701	A	05-11-1991	NONE	
US 4659546	A	21-04-1987	EP 0189674 A2 IN 164774 A1 JP 61183422 A	06-08-1986 27-05-1989 16-08-1986
US 5564064	A	08-10-1996	NONE	

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B22F3/11 C22C1/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B22F C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 041 (M-1206), 31. Januar 1992 (1992-01-31) & JP 03 247701 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD), 5. November 1991 (1991-11-05) Zusammenfassung ---	1-3,5-13
X	US 4 659 546 A (KEARNS MICHAEL W) 21. April 1987 (1987-04-21) Ansprüche 1,2; Beispiele 1-5 ---	1,3,5-13
X	US 5 564 064 A (MARTIN RICKY L) 8. Oktober 1996 (1996-10-08) Ansprüche 1-5,10 -----	1,3,5-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/12/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Swiatek, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/02889

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 03247701	A	05-11-1991	KEINE		
US 4659546	A	21-04-1987	EP	0189674 A2	06-08-1986
			IN	164774 A1	27-05-1989
			JP	61183422 A	16-08-1986
US 5564064	A	08-10-1996	KEINE		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.